

10 / 540397

PCT/JP03/16971

26.12.03

23 JUN 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 19 FEB 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 7月 2日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-190147
[ST. 10/C]: [JP2003-190147]

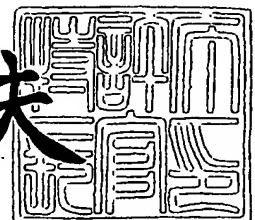
出 願 人
Applicant(s): 三井化学株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0002432

【提出日】 平成15年 7月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 — 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 岡崎 光樹

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 — 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 関 亮一

【特許出願人】

 【識別番号】 000005887

 【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号

 【氏名又は名称】 三井化学株式会社

 【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005278

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

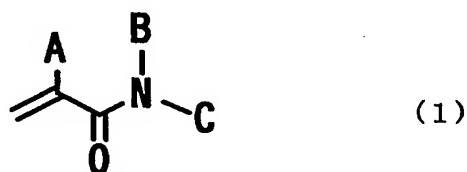
【書類名】 明細書

【発明の名称】 水酸基を有するアクリルアミド誘導体を含有する新規組成物、
該組成物を重合してなる樹脂及び親水性材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1)

【化 1】

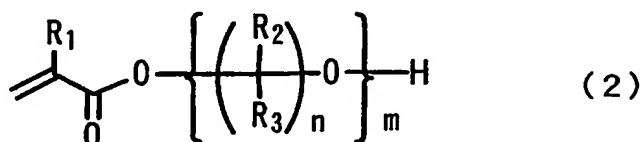


(式中、Aは水素原子またはメチル基を表し、B及びCは、独立して、水素原子、メチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ を表す。但し、BとCの組み合わせが、水素原子と水素原子、水素原子とメチル基、またはメチル基とメチル基となる場合を除く。)

で表される化合物、分子内に少なくとも1個の酸素原子に結合した活性水素原子及び1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物、および分子内に2～6個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物からなる組成物。

【請求項 2】 分子内に少なくとも1個の酸素原子に結合した活性水素原子及び1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物が、一般式 (2)

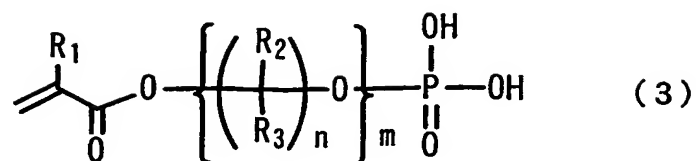
【化 2】



(式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、 R_2 および R_3 は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、またはエチル基を表す。 m は0～3の整数を表し、 n は2～6の整数を表す。)

または一般式 (3)

【化 3】

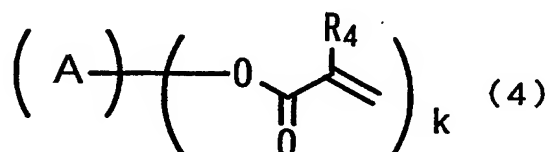


(式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、 R_2 および R_3 は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、またはエチル基を表す。 m は0～3の整数を表し、 n は2～6の整数を表す。)

で表される化合物から選択されるものである請求項1記載の組成物。

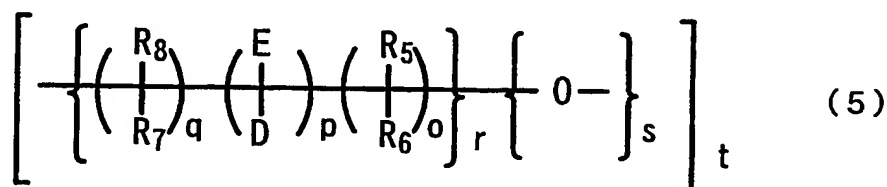
【請求項3】 分子内に2～6個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物が、一般式(4)

【化 4】



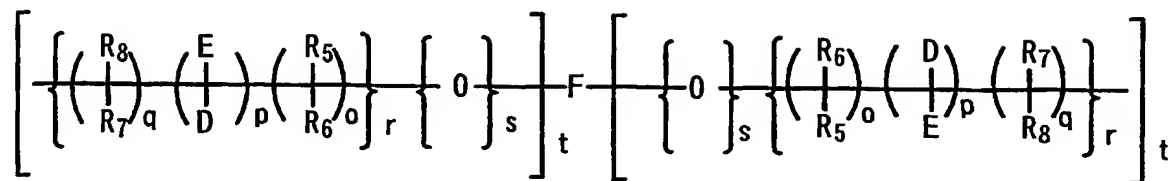
(式中、 A は、一般式(5)または一般式(6)から選択される基を表し、 R_4 は水素原子またはメチルを表し、 k は2～6の整数を表す。)で表される化合物である請求項1記載の組成物。

【化 5】



(D 、 E は独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または(メタ)アクリロイルオキシメチル基を表す、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_8$ は独立して水素原子、メチル基を表す。 o 、 q 、 s は独立して0～2の整数を表し、 p 、 r 、 t は独立して1～4の整数を表す。)

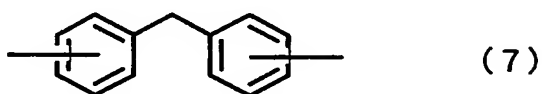
【化6】



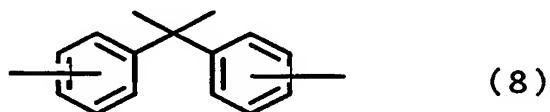
(6)

(式中、DおよびEは、独立して水素原子、メチル基、エチル基、または(メタ)アクリロイルオキシメチル基を表し、Fは、一般式(7)ないし一般式(11)から選択される基を表し、 $R_5 \sim R_8$ は独立して水素原子、メチル基を表し、 o 、 q 、 s は独立して0～2の整数を表し、 p 、 r 、 t は独立して1～4の整数を表す。)

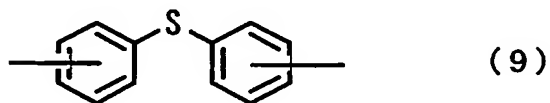
【化7】



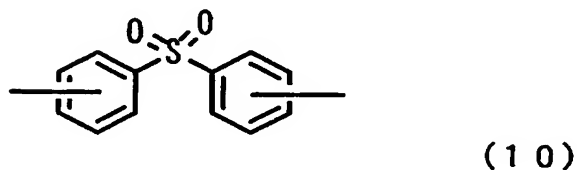
【化8】



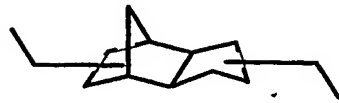
【化9】



【化10】



【化 11】



(11)

【請求項 4】請求項 1～請求項 3 記載のいずれか 1 項に記載の組成物を重合して得られる樹脂。

【請求項 5】請求項 4 記載の樹脂からなる親水性材料。

【請求項 6】親水性材料が成形体である請求項 5 記載の親水性材料。

【請求項 7】親水性材料がフィルムである請求項 5 記載の親水性材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水酸基を有するアクリルアミド誘導体を含む新規組成物、該組成物を重合してなる樹脂及び該樹脂からなる成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】

外壁等に付着した汚れ（外気疎水性物質等）を降雨及び散水等によって浮き上がらせて効率的に除去するセルフクリーニング性（防汚染性）を有する親水化剤（非特許文献 1、非特許文献 2、）及び防曇性を有する親水化剤が注目されている（非特許文献 3）。

【0003】

親水化剤として有用な親水性を有する樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコールのような分子内に多数の水酸基が結合する樹脂が数多く知られている。これらの親水性を有する樹脂はその化学構造の相違により異なる特性を示すため、それぞれの樹脂の特性に適した製品開発が行われている。

【0004】

親水性を有する樹脂として、例えば、特許文献 1 に記載されている N、N-ビス（ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、または特許文献 2 に記載されている 2, 3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミド等の水酸基を有す

るアクリルアミド誘導体を用いて得られるポリマーに関する報告もなされている。

【0005】

特許文献1には、N、N-ビス（ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミドを単独または他の重合性単量体とともに重合させて得られる重合体または共重合体が排水清浄剤、血液抗凝固剤、血液検査用器具の表面親水化剤として使用し得ることが記載されている。特許文献3には、N、N-ビス（ヒドロキシエチル）アクリルアミドを電子線等の放射線で硬化して得られる硬化重合体が親水性を有し、この硬化重合体をインクジェット記録用紙に用いた場合に印字後のべたつきが減少することが報告されている。特許文献4には、2，3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミドと2-フェノキシエチルアクリレートとを重合させて透明な水分散性高分子化合物の水溶液を得たことが報告されている。

【0006】

しかしながら、水酸基を有する線状構造または分子間の架橋度合いが低い架橋構造の親水性を有する樹脂は、水に対する溶解性が高いかまたは水に溶解しないが水を吸収してゲル状になり易（やす）いため、セルフクリーニング性及び防曇性が要求される材料として使用するには充分とはいえない。

【0007】

【非特許文献1】

高分子，44（5），307頁

【非特許文献2】

未来材料，2（1），36-41頁

【非特許文献3】

東亜合成研究年報、TREND 2月号、39～44頁

【特許文献1】

特開昭61-52号公報

【特許文献2】

特公昭48-19295号公報

【特許文献3】

特開 2000-206912 号公報

【特許文献 4】

特公平 07-4522 号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、新規な親水性を有する樹脂を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく検討した結果、分子内に少なくとも 2 個の水酸基を有するアクリルアミド誘導体、分子内に少なくとも 1 個の水酸基及び 1 個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物、分子内に 2～6 個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物からなる組成物を重合して得られる樹脂が、セルフクリーニング性及び防曇性を必要とされる材料に有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

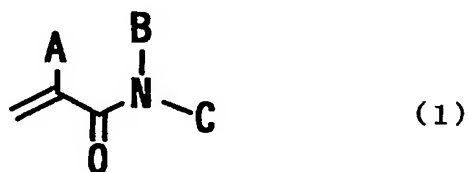
【0010】

すなわち、本発明は

(1) 一般式 (1)

【0011】

【化 12】



(式中、A は水素原子またはメチル基を表し、B 及び C は、独立して、水素原子、メチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ を表す。但し、B と C の組み合わせが、水素原子と水素原子、水素原子とメチル基、またはメチル基とメチル基となる場合を除く。)

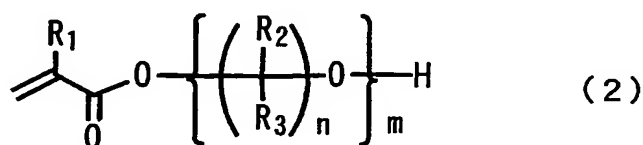
で表される化合物と、分子内に少なくとも 1 個の酸素原子に結合した活性水素原子及び 1 個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物と、分子内に 2～6

個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物からなる組成物であり、

(2) 分子内に少なくとも1個の酸素原子に結合した活性水素原子及び1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物が、一般式(2)

【0012】

【化13】

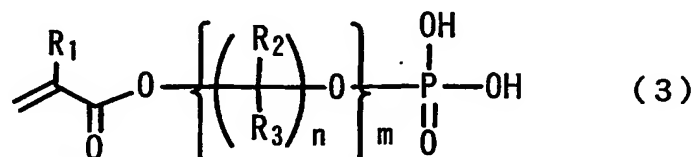


(式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、 R_2 および R_3 は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、またはエチル基を表す。 m は0～3の整数を表し、 n は2～6の整数を表す。)

または一般式(3)

【0013】

【化14】

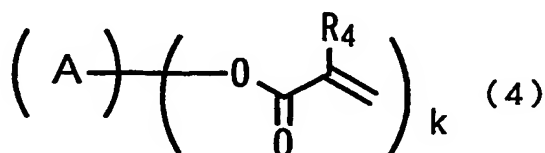


(式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、 R_2 および R_3 は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、またはエチル基を表す。 m は0～3の整数を表し、 n は2～6の整数を表す。)で表される化合物から選択されるものである前記(1)記載の組成物であり、

(3) 分子内に2～6個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物が、一般式(4)

【0014】

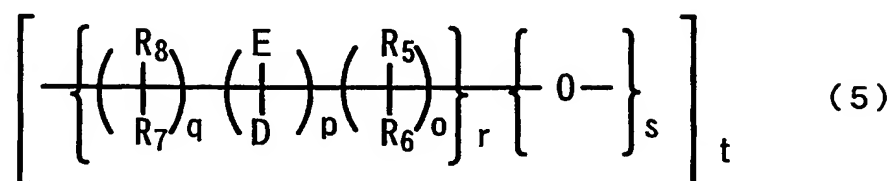
【化15】



(式中、Aは、一般式(5)または一般式(6)から選択される基を表し、R₄は水素原子またはメチルを表し、kは2～6の整数を表す。)で表される化合物である前記(1)記載の組成物であり、

【0015】

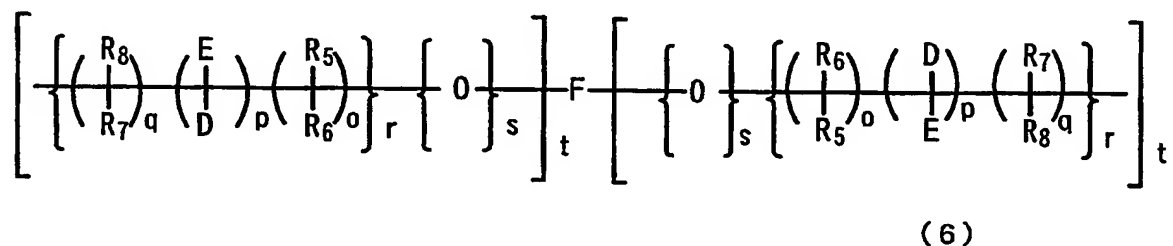
【化16】



(D、Eは独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または(メタ)アクリロイルオキシメチル基を表す、R₅～R₈は独立して水素原子、メチル基を表す。o, q, sは独立して0～2の整数を表し、p、r、tは独立して1～4の整数を表す。)

【0016】

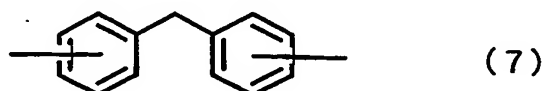
【化17】



(式中、DおよびEは、独立して水素原子、メチル基、エチル基、または(メタ)アクリロイルオキシメチル基を表し、Fは、一般式(7)ないし一般式(11)から選択される基を表し、R₅～R₈は独立して水素原子、メチル基を表し、o, q, sは独立して0～2の整数を表し、p、r、tは独立して1～4の整数を表す。)

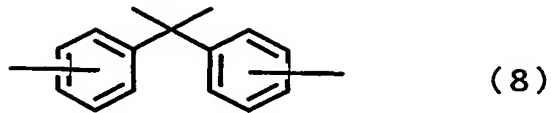
【0017】

【化18】



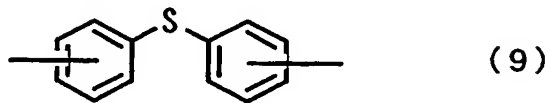
【0018】

【化19】



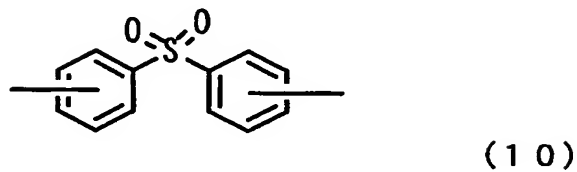
【0019】

【化20】



【0020】

【化21】



【0021】

【化22】



(4) 前記(1)～前記(3)記載のいずれか1項に記載の組成物を重合して得られる樹脂であり、

(5) 前記(4)記載の樹脂からなる親水性材料であり、

(6) 前記(5)記載の親水性材料が成形体である前記(5)記載の親水性材料であり、

(7) 前記(5)記載の親水性材料がフィルムである請求項5記載の親水性材料である。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明の組成物は構造が異なる 3 種類の化合物群を必須成分とする組成物である。本発明の組成物における最初の化合物群は、一般式 (1) で表わされる化合物である。

【0023】

一般式 (1) において、A は水素原子またはメチル基を表し、B 及び C は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ を表す。但し、B と C の組み合わせとして、水素原子と水素原子、水素原子とメチル基、またはメチル基とメチル基となることはない。

【0024】

一般式 (1) で表わされる化合物は公知化合物であり、上記の特許文献 1、特許文献 2 及び特許文献 3 に記載された方法により製造することができる。

【0025】

一般式 (1) で表わされる化合物のなかでも、N-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)-(メタ)アクリルアミド、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-(メタ)アクリルアミドは製造が容易であるため好ましい化合物である。これら化合物は単独で、または 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

【0026】

分子内に少なくとも 1 個の水酸基及び 1 個の (メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物としては、例えば、一般式 (2) または一般式 (3) で表わされる化合物が挙げられる。

【0027】

一般式 (2) において、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、 R_2 および R_3 は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、またはエチル基を表す。 m は 0 ~ 3 の整数を表し、 n は 2 ~ 6 の整数を表す。

【0028】

一般式 (2) で表わされる化合物を具体的に示すとすれば、例えば、(メタ)アクリル酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、5-ヒドロキシ-3-オキサーペンチル

(メタ) アクリレート等が挙げられる。これらのなかでも、(メタ) アクリル酸、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートは、操作性、溶解性、汎用 (はんよう) 性、またはコストが比較的優れているため好ましい化合物である。これら化合物は単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0029】

一般式 (2) で表わされる化合物は、公知の方法により製造することができる。

例えば、ポリオールと (メタ) アクリル酸または (メタ) アクリル酸ハライドとを反応させることにより製造することができる。

【0030】

一般式 (3) において、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、 R_2 および R_3 は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、またはエチル基を表す。 m は 0 ~ 3 の整数を表し、 n は 2 ~ 6 の整数を表す。

【0031】

一般式 (3) で表わされる化合物を具体的に示すとすれば、例えば、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルリン酸、2- (メタ) アクリロイルオキシ-1-メチル-エチルリン酸、2- (メタ) アクリロイルオキシ-1-エチル-エチルリン酸、3- (メタ) アクリロイルオキシプロピルリン酸、4- (メタ) アクリロイルオキシブチルリン酸、5- (メタ) アクリロイルオキシ-3-オキサペンチルリン酸が挙げられる。

これらのなかでも、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルリン酸、2- (メタ) アクリロイルオキシ-1-メチル-エチルリン酸は好ましく、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルリン酸は特に好ましい。

一般式 (3) で表わされる化合物は、公知の方法により製造することができる。例えば、一般式 (2) で表わされる化合物にリン酸ハライドを反応させた後加水分解することにより製造することができる。

【0032】

分子内に 2 ~ 6 個の (メタ) アクリロイルオキシ基を有する化合物としては、例えば、一般式 (4) で表わされる化合物が挙げられる。

【0033】

一般式(4)において、Aは、一般式(5)または一般式(6)から選択される基を表し、 R_4 は水素原子またはメチルを表し、 k は2～6の整数を表す。

一般式(5)において、DおよびEは、独立して水素原子、メチル基、エチル基、または(メタ)アクリロイルオキシメチル基を表し、 $R_5 \sim R_8$ は独立して水素原子、メチル基を表し、 o , q , s は独立して0～2の整数を表し、 p , r , t は独立して1～4の整数を表す。

一般式(6)において、DおよびEは、独立して水素原子、メチル基、エチル基、または(メタ)アクリロイルオキシメチル基を表し、Fは、一般式(7)ないし一般式(11)から選択される基を表し、 $R_5 \sim R_8$ は独立して水素原子、メチル基を表し、 o , q , s は独立して0～2の整数を表し、 p , r , t は独立して1～4の整数を表す。

【0034】

一般式(4)で表わされる化合物は公知の方法により製造することができる。例えば、 $A-(OH)_n$ に(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸ハライドを反応させることにより製造することができる。

【0035】

一般式(4)で表わされる化合物のなかでは、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、1, 5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、4, 8-ジ[4-(メタ)アクリロイルオキシメチル]トリシクロデカン[5, 2, 1, 0^{2,6}]、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、2, 2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシ-フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(5-(メタ)アクリロイルオキシ-3-オキサーペンチル)フェニル]プロパン等が好ましく、さらにトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)

アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートは、重合反応性に優れ架橋密度が高くなり易いことから、重合反応性および架橋密度向上に伴う性能、例えば、硬化速度、樹脂の硬度、並びに樹脂の耐水性が向上しやすく、特に好ましい化合物である。これら化合物は単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0036】

一般式（1）で表される化合物、分子内に少なくとも1個の水酸基及び1個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物、および分子内に2～6個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物からなる組成物の組成比は、特に制限されない。本発明の組成物の組成比は、これを重合して得られる樹脂に要求する特性に応じて適宜決定することができる。

【0037】

例えば、一般式（1）で表される化合物と、分子内に少なくとも1個の水酸基及び1個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物と、分子内に2～6個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物が重量比に換算して、それぞれ20～80：40～10：40～10の範囲である組成物を重合させることにより、水接触角の異なる樹脂、例えば、50°以下、30°以下、20°以下、または10°以下の樹脂を得ることができる。

【0038】

本発明の組成物を重合させることにより本発明の樹脂が得られる。本発明の組成物を重合する方法に制限はなく、公知の方法を使用できる。通常、熱または放射線を用いて重合反応を行うが、両者を併用することもできる。本発明の組成物の重合反応は大気下で行うこともできるが、窒素等の不活性ガス雰囲気下、または大気の進入を防ぐ空間、例えば、モールド内で行うのが重合時間を短縮させる点で好ましい。本発明の組成物の重合に際しては、通常、重合速度を向上させる目的で該組成物に公知の重合開始剤を添加する。また、本発明の組成物の重合に際し、粘度調整等のために溶媒を使用することができる。

【0039】

熱を用いて本発明の組成物を重合させる場合、該組成物と有機過酸化物等のラ

ジカル発生剤との混合物を室温から 300℃以下の範囲で加熱する。

【0040】

放射線を用いて本発明の組成物を重合させる場合、用いる放射線としては、例えば、400～800 nmの可視光、400 nm以下の紫外線、または電子線等が挙げられる。用いる放射線は、本発明の組成物中に含まれる化合物に応じて適宜選択することができる。重合反応に高いエネルギーが必要な場合等は、電子線が用いられる。

【0041】

本発明の組成物の重合に放射線、例えば、電子線を用いる場合、通常、開始剤を用いなくても重合が進行するため、開始剤は使用されない。

一方、本発明の組成物の重合に、例えば、紫外線を用いる場合、公知の光重合開始剤が好ましく用いられる。公知の光重合開始剤としては、例えば、光カチオン重合開始剤、光アニオン重合開始剤、または光ラジカル重合開始剤等が挙げられる。

【0042】

光重合開始剤のなかでも、光ラジカル重合開始剤は、自身が分子内開裂してラジカルを生成する直接開裂型、及び水素供与性化合物とコンプレックスを作り水素原子が光重合開始剤分子へ移動してラジカルを生成する水素引き抜き型の開始剤があり、必要に応じて適宜これらを組み合わせて用いることができる点で好ましい。

直接開裂型としては、例えば、商品名ダロキュアー 1173（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、商品名イルガキュアー 651（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、水素引き抜き型としては、例えば、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノンが挙げられる。

【0043】

紫外線による重合を、酸素が存在する大気下で行う場合、直接開裂型光ラジカル重合開始剤、水素引き抜き型光ラジカル重合開始剤、及び水素供与性化合物の3種類を組み合わせる方法を用いるのが好ましい。

具体的に、好ましく使用される開始剤としては、例えば、直接開裂型と水素引

き抜き型を混合した形態、商品名イルガキュアー 500 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、商品名エサキュアー KT55 (ランベルティー社製)、商品名エサキュアー KT0/46 (ランベルティー社製)、または単分子で両方の性能を兼ね備えた開始剤、商品名エサキュアー 1001 (ランベルティー社製) が挙げられる。

【0044】

代表的な水素供与性化合物としては、一般式 (1) で表される化合物以外の N, N-二置換アミノ基を有する化合物、メルカプト基を有する化合物、エーテル構造を有する化合物が挙げられ、これら化合物は単独または 2 種以上を併用することができる。

【0045】

水素供与性化合物のなかでも、一般式 (1) で表される化合物以外の N, N-二置換アミノ基を有する化合物は、重合度または重合速度の向上に有効であるため好ましい。一般式 (1) で表される化合物以外の N, N-二置換アミノ基を有する化合物として、分子内に炭素-炭素二重結合を有する化合物、例えば、N, N-ジメチルアミノ-エチルー (メタ) アクリレート、N- (メタ) アクリロイル-モルホリンは好ましい。これら化合物は単独または併用することができる。

【0046】

上記の水素供与性化合物の添加量は、一般式 (1) で表される化合物分子内に少なくとも 1 個の水酸基及び 1 個の (メタ) アクリロイルオキシ基を有する化合物と、分子内に 2~6 個の (メタ) アクリロイルオキシ基を有する化合物の合計重量に対して、凡 (およ) そ 0.5~20 wt % の範囲が好ましく、1~10 wt % の範囲であればさらに好ましい。

【0047】

本発明の組成物を重合する際には、必要に応じて溶媒を用いることができる。用いることが可能な溶媒としては、水、メタノール等の低級アルコール、水と低級アルコールの混合物等の極性溶媒が挙げられる。溶媒の使用量は特に制限はなく、経済性等を考慮して適宜その使用量を決定することができる。

【0048】

本発明の組成物は種々の形状の鋳型内で重合させることにより、種々の形状の成形体を得ることができる。本発明の組成物を用いてフィルムを作成し、このフィルムを対象物の表面に貼付することもできる。また、本発明の組成物を含有する混合物を基材表面に塗布した後、重合させて基材表面にフィルム状の膜を形成することもできる。基材表面には必要に応じてコロナ処理等の表面処理を施すこともできる。

【0049】

本発明の組成物を重合することにより得られる樹脂は、親水性を有するため、親水性材料として用いることができる。本発明の組成物を重合して得られる樹脂のなかでも、水接触角 30° 以下の樹脂は特にセルフクリーニング性を必要とするセルフクリーニング材料及び防曇性を必要とする防曇材料に対して好ましく用いることができる。

【0050】

例えば、セルフクリーニング材料及び防曇材料としては、建築材料、建築材料の被覆材料、家具材料、家具材料の被覆材料、熱交換機等の冷却フィン材料、熱交換機等の冷却フィンの被覆材料、眼鏡、コンタクトレンズ、ゴーグル等の光学材料、光学材料の被覆材料、建築物及び車両等の窓材料、窓材料及び鏡材料の被覆材料、水道配管等の土木材料、土木材料の被覆材料、飛行機、船舶の内装材料、飛行機、船舶の内装材料の被覆材料、自動車等の車両材料、車両材料の被覆材料、流し台、食器等の台所用品の材料、台所用品の被覆材、風呂の材料、風呂材料の被覆材、照明器具材料、照明器具の被覆材料、電化製品の材料、電化製品の被覆材料、フォトレジスト及びインクジェット記録版等の記録印刷材料、セメント添加剤、繊維処理材料等が挙げられる。

【0051】

本発明の組成物は、対象物の表面の塗装に使用する塗料として用いることもできる。

【0052】

本発明の組成物には、必要に応じて他の重合性化合物、内部離型剤等の他の成分を添加することもできる。例えば、樹脂の屈折率を向上させるための共重合成

分としての硫黄原子を有する重合性化合物、殺菌・抗菌性を付与するための銀、リチウム等の金属塩、(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩等の有機金属塩、ヨウ素及びヨードニウム塩を本発明の組成物に添加することができる。

【0053】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明がこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0054】

組成物の重合反応、及び生成物の分析は、特に断りがない限り、室温で行った。

水接触角の測定は、協和界面科学社製CA-V型を用いて、室温(25℃)で測定し、測定対象材料上の水滴について、任意5点の測定結果の平均値を記載した。

尚(なお)、粘着性は以下の2種類の試験方法によって評価した。

[ループタック試験; 図1参照] (FINAT Test Method No. 9; FINAT Technical Handbook 6th edition, 2001)

片面に塗膜が形成されたフィルム(幅25mm)の塗膜側をSUS304プレート(鏡面仕上げ)の面に密着するように垂らして30秒間保持し、フィルムの自重でSUS304プレートに粘着剤の層を密着させた後、該フィルムを30mm/minの速度で引き上げた時の応力を測定する。

[180度引き剥がし粘着力測定試験; 図2参照] (JIS Z0234)

片面に塗膜が形成されたフィルム(幅25mm)の塗膜側とポリプロピレンシートを張り合わせた後、フィルムの上を荷重2Kgfのローラーを約20mm/secの速度で2往復させる。次いで5分間静置した後、フィルムを粘着剤の層がない面が背中併せになる方向(180°)に、30mm/minの速度で引き上げた時の応力を測定する。

【0055】

実施例1

N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-メタクリルアミド(以下「DHPM」と略記する。)4.0g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(以下「HEMA」と略記する。)3.0g、ペンタエリスリトールテトラアクリレート(以下「PE-4A」と略記する。)3.0gの混合液に、ダロキュアー1173(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)30mg(0.3wt%)、ト-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート30mg(0.3wt%)、ビス(5-n-ブトキシ-1,4-ジメチル-3-オキサペンチル)リン酸30mg(0.3wt%)を加えて減圧下で混合し、次いで脱泡して組成物を調整した。

この組成物を、樹脂製の粘着テープとガラス板からなるガラスモールドに移液し、強度150mW/cm²の紫外線を照射して硬化させ、次いで120℃で2時間エージングした。冷却後、ガラスモールドから離型させて得られた樹脂は、均一かつ透明な成形体であった。成形体の表面は手で触っても粘着性がなく、水接触角は22°であった。結果を表1に掲載する。

【0056】

実施例2

DHPM、HEMA、PE-4Aの組成比を変更して、実施例1と同様に試験した。

結果を表1に掲載する。

【0057】

【表1】

表1

実施例	化合物1	化合物2	化合物3	水接触角
1	DHPM 4.0部	HEMA 3.0部	PE-4A 3.0部	22°
2	DHPM 6.0部	HEMA 2.0部	PE-4A 2.0部	21°

【0058】

実施例3～5

HEMAを2-ヒドロキシエチルメタクリレート(以下「HEA」と略記する。)に変更して、実施例1～4と同様の試験を行った。

結果を表2に掲載する。

【0059】

【表2】

表2

実施例	化合物1	化合物2	化合物3	水接触角
3	DHPM 4.0部	HEA 3.0部	PE-4A 3.0部	19°
4	DHPM 5.0部	HEA 2.5部	PE-4A 2.5部	12°
5	DHPM 6.0部	HEA 2.0部	PE-4A 2.0部	11°

【0060】

実施例6～12

化合物の種類と組成比を変更して、実施例1と同様の試験を行った。

結果を表3に掲載する。

【0061】

【表3】

表3

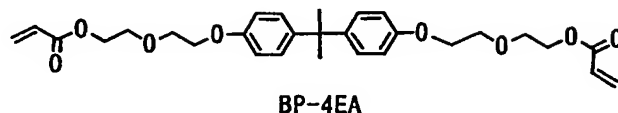
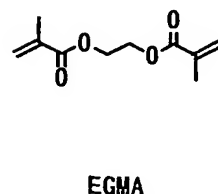
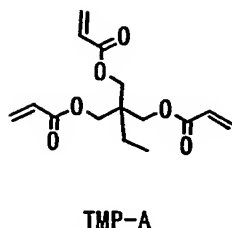
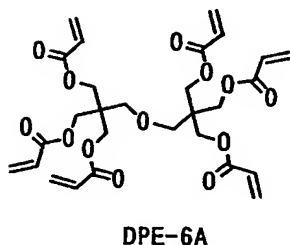
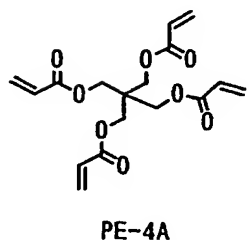
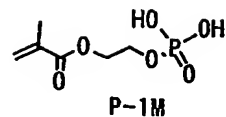
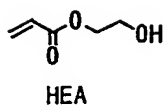
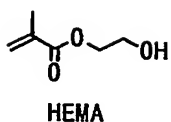
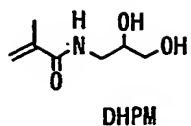
実施例	化合物1	化合物2	化合物3	水接触角
1	DHPM 4.0部	HEMA 3.0部	PE-4A 3.0部	22°
6	〃	〃	DPE-6A 3.0部	21°
7	〃	〃	TMP-A 3.0部	33°
8	〃	〃	DCP-A 3.0部	25°
9	〃	HEMA 4.0部	BP-4EA 2.0部	27°
10	〃	メタクリル酸 3.0部	DPE-6A 3.0部	37°
11	DHPM 5.0部	HEMA 3.0部	EGMA 2.0部	13°
12	DHPM 4.0部	P-1M203.0部	DPE-6A 3.0部	6°

【0062】

表中の略称で示された化合物の化学構造式を次に示す。

【0063】

【化 23】



【0064】

実施例 13～17

DHPMをビス(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド(以下「BHAM」と略記する。)に変更して、実施例1～6と同様の試験を行った。

結果を表4に掲載する。

【0065】

【表 4】

表 4

実施例	化合物1	化合物2	化合物3	水接触角
13	BHAM 4.0部	HEMA 3.0部	PE-4A 3.0部	36°
14	BHAM 5.0部	HEMA 2.5部	PE-4A 2.5部	33°
15	BHAM 4.0部	HEA 3.0部	PE-4A 3.0部	38°
16	BHAM 5.0部	HEA 2.5部	PE-4A 2.5部	23°
17	BHAM 6.0部	HEA 2.0部	PE-4A 2.0部	22°

【0066】

実施例 18

N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)メタクリルアミド(DHPM) 5

・ 0 g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) 2.5 g、ペンタエリスリトールテトラアクリレート (PE-4A) 2.5 g の混合液に、N, N-ジメチルアミノ-エチル-メタクリレート 0.5 g (5 wt %)、エサキューア KTO/46 (ランベルティー社製) 0.5 g (5 wt %) を加えて混合し、組成物を調整した。

【0067】

コロナ処理した厚さ 20 μ m の 2 軸延伸ポリプロピレンフィルム、コロナ処理を施さない厚さ 1 mm のポリメチルメタクリレートシート (以下、「未処理の PMMA シート」と略記する。)、コロナ処理を施さない厚さ 1 mm のポリカーボネートシート (以下、「未処理の PC シート」と略記する。) のそれぞれの表面に、ポリエステルポリウレタン系の接着剤をバーコーターで塗布し、加熱乾燥させた。次に、形成されたプライマー面に、上記の組成物をバーコーターで同様に塗布し、加熱乾燥後、高圧水銀ランプを用いて強度 240 mW/cm² の紫外線を 7 秒間照射して、塗膜を形成させた。

【0068】

フィルム及び各シートに形成された塗膜は、均一かつ透明で、水接触角は 27°、フィルム及び各シートに強固に密着していた。

なお、コロナ処理を施した 2 軸延伸ポリプロピレンフィルムの水接触角は 85°、未処理の PMMA シートの水接触角は 67°、未処理の PC シートの水接触角は 62° であった。

【0069】

得られたポリプロピレン粘着フィルムを使って、塗膜のループタック試験及び 180 度引き剥がし粘着力測定試験を行ったところ、測定値はいずれも 0 gf/25 mm (不検出) で、手で触っても粘着性は認められなかった。

【0070】

実施例 18 のシート、未処理の PMMA シート、及び未処理の PC シートを用いて、以下のセルフクリーニング試験を行った。結果を表 5 に掲載する。

【0071】

[セルフクリーニング試験]

外気疎水性物質の疑似物質として、モーターオイル（新日本石油，API S L 10W-30）80.0 g と粉末活性炭（和光純薬，試薬特級）10.0 g からなる混合物（以下、「汚染物質 1」と略称する。）を調製した。この汚染物質 1 を各シートの表面に約 2 ml 滴下し、汚染物質 1 をシート表面に広げた後、直ちに 160 ml / sec のシャワー水（噴出し圧力 1.2 Kgf / cm²）を 10 秒間当て、目視にて汚染状態を判定した。試験シート表面に汚染物質 1 の付着がほとんどなくなっていた場合を（○）、明らかに汚染物質が付着して残っていた場合を（×）、とした。

【0072】

外気疎水性物質の疑似物質として、流動パラフィン（純正化学，試薬特級）80.0 g と粉末活性炭（和光純薬，試薬特級）11.2 g からなる混合物（以下「汚染物質 2」と略称する。）を調製し、同様の試験を行った。各シート表面に汚染物質 2 の付着がほとんどなくなっていた場合を（○）、明らかに汚染物質が残っていた場合を（×）、とした。

【0073】

【表 5】

表 5

	水接触角	セルフクリーニング試験	
		汚染物質 1	汚染物質 2
実施例 18 のシート	27°	○	○
未処理 PMMA シート	67°	×	×
未処理 PC シート	62°	×	×

【0074】

実施例 19

DHPM 6.0 g、HEA 2.0 g、と PE-4A 2.0 g の混合液に、N，N-ジメチルアミノ-エチル-メタクリレート 0.5 g（5 wt %）、エサキューアー KTO / 46（ランベルティ-社製）0.5 g（5 wt %）を加えて混合し、組成物を調整した。

【0075】

この組成物を用いて、未処理のPMMAシートに実施例17と同様に塗膜を形成させた。シートに形成された塗膜は、均一かつ透明で、水接触角は 14° でシートに強固に密着していた。

このシートの表面に対して、至近距離から直接息を吹きかけても、シート表面は曇らなかった（曇り試験）。

【0076】

比較例1

2-アセトアミド-エチル-アクリレート10.0gにダロキュアー1173（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）を0.5g（10wt%）加えて混合し、組成物を調整した。

【0077】

この組成物を用いて実施例18と同様に塗膜を形成させた。フィルム及び各シートに形成された塗膜は、均一かつ透明な膜で、その表面は水接触角 18° であったが、手で触ると明らかに粘着性を有していた。

【0078】

【発明の効果】

本発明によれば、表面の水接触角が小さく、透明かつ疎水性物質に対する親和性が小さい樹脂を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

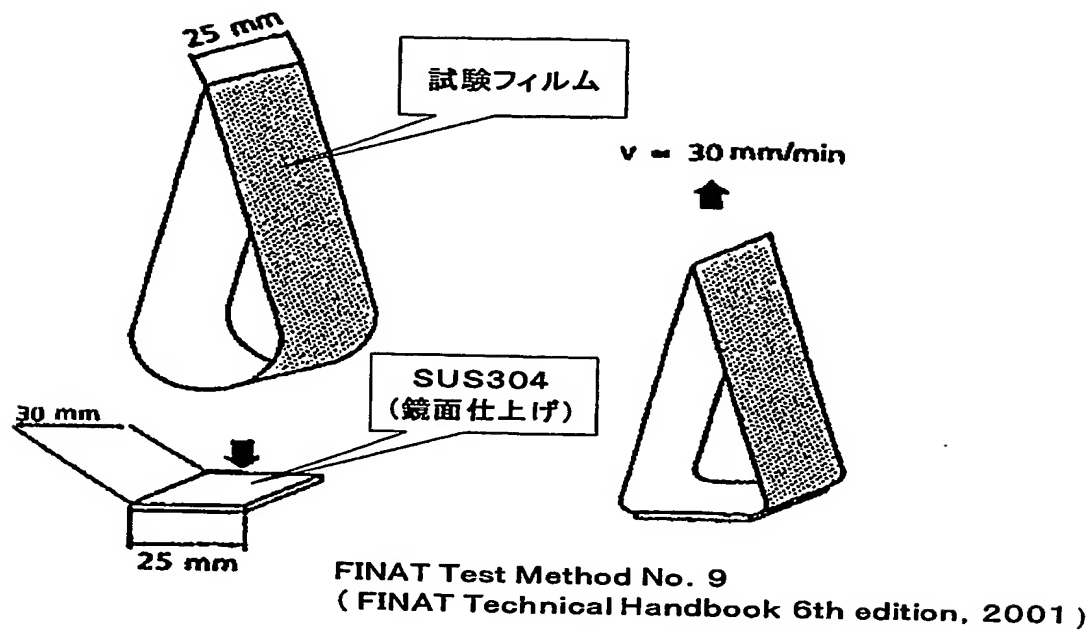
【図1】 ループタック試験法の概略図を示す。

【図2】 180度引き剥がし粘着力測定試験法の概略図を示す。

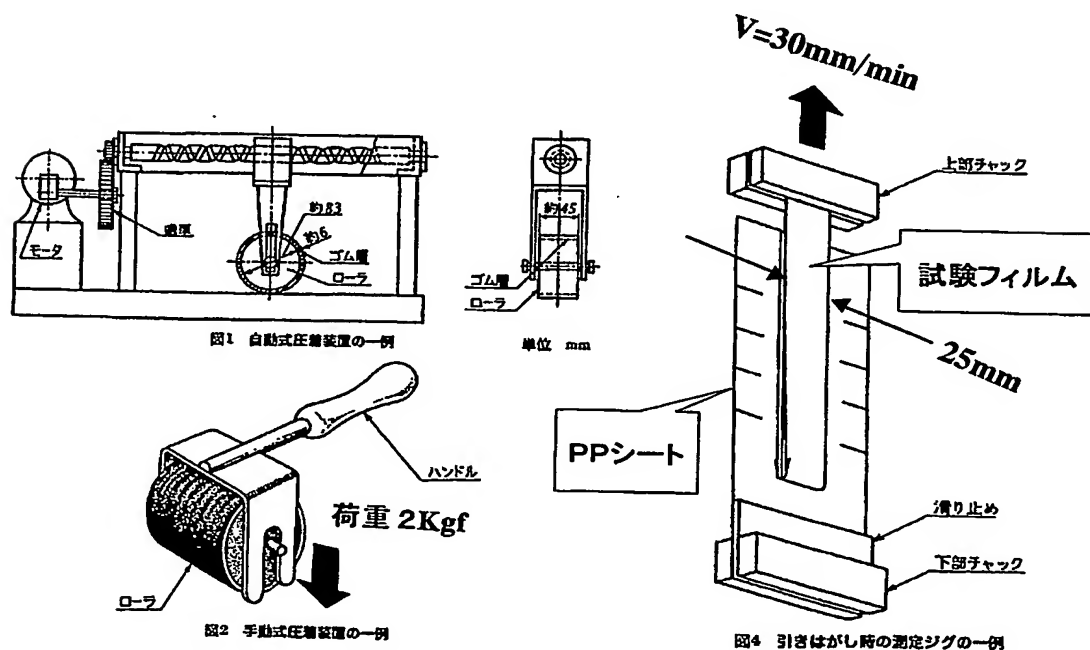
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



JIS Z0237

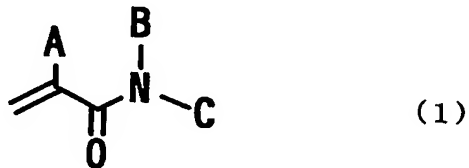
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 新規な親水性を有する樹脂を提供すること。

【解決手段】 一般式 (1)

【化1】



(式中、Aは水素原子またはメチル基を表し、B及びCは、独立して、水素原子、メチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ を表す。但し、BとCの組み合わせが、水素原子と水素原子、水素原子とメチル基、またはメチル基とメチル基となる場合を除く。)

で表される化合物と、分子内に少なくとも1個の水酸基及び1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物と、分子内に2～6個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物からなる組成物を重合する。

【選択図】 なし

特願 2003-190147

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名 三井化学株式会社
2. 変更年月日 2003年11月 4日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区東新橋一丁目5番2号
氏 名 三井化学株式会社